PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C10L 1/22, C10M 133/54, 133/58, 133/04, 133/38, C10L 10/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 94/24231

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

27. Oktober 1994 (27.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/01113

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 1994 (11.04.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 13 088.7

22. April 1993 (22.04.93)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUELLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Pfortmuellerstrasse 52, D-67269 Gruenstadt (DE). MARCZINKE, Bernd, Lothar [DE/DE]; Wormser Landstrasse 17, D-67346 Speyer (DE). KLIMESCH, Roger [DE/DE]; Georg-Froeba-Strasse 43, D-64665 Alsbach-Haehnlein (DE). ROEPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). FRANZ, Lothar [DE/DE]; Pfalzring 198, D-67112 Mutterstadt (DE). SCHREYER, Peter [DE/DE]; Staffelprankelweg 3, D-69469 Weinheim (DE). THOMAS, Juergen [DE/DE]; Merowinger Strasse 5, D-67136 Fussgoenheim (DE). MOHR, Juergen [DE/DE]; Hochgewanne 48, D-67269 Gruenstadt (DE). OPPENLAENDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23,

D-67061 Ludwigshafen (DE). GUENTHER, Wolfgang [DE/DE]; Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: POLY-1-N-ALKENE AMINES AND MOTOR FUEL AND LUBRICANT COMPOSITIONS CONTAINING THEM

(54) Bezeichnung: POLY-1-N-ALKENAMINE UND DIESE ENTHALTENDE KRAFT- UND SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUN-GEN

(57) Abstract

Motor fuel and lubricant compositions that contain a poly-1-n alkene amine as additive.

4.

(57) Zusammenfassung

Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, die ein Poly-1-n-alkenamin als Additiv enthalten.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungaro	NZ	Neusecland
BJ	Benin	Œ	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Ruminien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Victnam

Poly-1-n-alkenamine und diese enthaltende Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Poly-1-n-alkenamine sowie Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, die Poly-1-n-alkenamine enthalten.

10 Polybutenylamine und deren Verwendung als Kraftstoff- und Schmierstoffadditive sind schon sehr lange bekannt und beispielsweise in der US-A-3 275 554 und der DE-A-2 125 039 beschrieben.

Die Polybutenylamine des Standes der Technik werden durch Halo-15 genierung von Polybutenen und Umsetzung der Halogenide mit Aminen hergestellt. Bei der Herstellung dieser Produkte entsteht ionogenes Halogen, das möglichst weitgehend entfernt werden muß.

Es hat daher im Stand der Technik nicht an Versuchen gefehlt, die 20 bekannten Produkte zu verbessern, zumal die Beseitigung des ionogenen Halogens nicht nur aufwendige Maßnahmen erfordert, sondern auch in den Umsetzungsprodukten stets beachtliche Halogenmengen verbleiben, vgl. DE-A-2 245 918.

25 Aus der EP 244 616 B1 sind Polyisobutenamine bekannt, die als Kraft- und Schmierstoffadditive hervorragend geeignet sind. Die zur Herstellung dieser Additive erforderlichen Polyisobutene sind jedoch bereits aufgrund des lediglich durch aufwendige Verfahren verfügbaren Ausgangsprodukts Isobuten nur schwer zugänglich.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die die Ablagerungen im Einlaßsystem von Ottomotoren verhindern, eine besonders gute Dispersantwirkung aufweisen und zudem technisch 35 leicht zugänglich sind.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einer Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I enthält

$$R_1-CH_2-N < R_2 R_3$$
 (I)

45

40

worin

2

R<sub>1</sub> einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-nalkenrest bedeutet und

5 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Amino-alkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocycylreste stehen, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung enthaltend mindestens ein 15 Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I zur Verfügung gestellt, in der R<sub>1</sub> die oben angegebene Bedeutung hat und worin R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

20

$$-R_4-N < R_5$$
 (II)

25

45

worin

R4 für einen Alkylenrest steht und

30  $R_5$  und  $R_6$ , die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Hydroxyalkyl stehen oder einen Polyamino-alkylenrest der allgemeinen Formel III

$$\begin{bmatrix}
R_4 - NR_5 \\
m
\end{bmatrix}_{m} R_6$$
(III)

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste  $R_5$  jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, und m für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht, oder einen Polyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

5

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sein können und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

10

bedeuten, oder worin R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest, Pyridylrest, Piperidylrest, Pyrrolylrest, Pyrimidinylrest, Pyrrolinylrest, Pyrrolidinylrest, Pyrazinylrest oder

15 Pyridazinylrest darstellen.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, zur Verfügung 20 gestellt,

$$R_1-CH_2-N < R_2 R_3$$
 (I)

25

worin

R<sub>1</sub> einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlen-30 stoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-alkenrest mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen darstellt, und

 $R_2$  und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff,  $C_1-C_{10}-Alkyl$ , Phenyl, Naphthyl,  $C_1-C_{10}-Hydroxyalkyl$ , einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

$$-R_4-N < R_5 R_6$$
 (II)

40

worin R<sub>4</sub> für einen C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenrest steht und

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub>, die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff,  $C_1-C_{10}-Alkyl$ , Phenyl, Naphthtyl oder  $C_1-C_{10}-Hydroxyalkyl$  stehen,

4

einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

worin die Reste R<sub>4</sub> jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste R<sub>5</sub> jeweils gleich oder verschieden sind, 10 die Reste R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> die vorstehenden Bedeutungen besitzen und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt, oder

einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

15

$$\begin{bmatrix} R_4 - O \end{bmatrix}_n - X \tag{IV}$$

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sind und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

bedeuten, oder worin  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an 25 das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest darstellen.

Nach einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I zur Verfü30 gung gestellt, worin der Rest R<sub>1</sub> einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-4 Kohlenstoffatomen und 0-40 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest, insbesondere mit 32 bis 200 Kohlenstoffatomen, darstellt, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Phenyl

$$-CH_2-CH_2-NH_2$$
,  $-CH_2-CH_2-CH_2-N$   $CH_3$   $CH_3$ 

40

5

worin p für eine ganze Zahl von 1 bis 7, insbesondere 1 bis 3, steht,

-[СH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-О]<sub>q</sub>

worin q für eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 steht, bedeuten, 10 oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest darstellen.

Besonders zweckmäßig sind Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen 15 Formel I, das erhältlich ist durch Polymerisation von 1-n-Alkenen in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators der allgemeinen Formel V

 $Cp_mMX_nY_r$ 

20

5

in der Cp ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienring, M ein Übergangsmetall der 4 b-Gruppe, X Wasserstoff oder ein  $C_1-C_6-Alkylrest$  und Y ein Halogen bedeuten und worin m=1-3, n=0-3 sowie r=0-3 und m+n+r der Wertigkeit von M entsprechen,

25 anschließender Hydroformylierung des gebildeten Poly-1-n-alkens und hydrierender Aminierung des hydroformylierten Reaktionsprodukts.

Besonders bevorzugt sind Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzun- 30 gen, enthaltend ein Poly-1-n-alkenamin I, worin sich  $R_1$  von einem Polypropen oder einem Ethen-1-Buten-Copolymeren ableitet.

Sofern es sich bei der Erfindung um eine Kraftstoffzusammensetzung, insbesondere um einen Kraftstoff für Verbrennungsmotoren, 35 handelt, kann das Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I beispielsweise in einer Menge von 10-5000 mg/kg, insbesondere 100-800 mg/kg Kraftstoff vorliegen.

In der erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzung kann das 40 Poly-1-n-alkenamin beispielsweise in einer Menge von 0,5-5 Gew.-%, insbesondere 1-3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen.

Die Erfindung betrifft auch Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen 45 Formel I

$$R_1-CH_2-N < R_2 R_3$$
 (I)

5

worin  $R_1$  einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen, insbesondere einen von Propen oder einem Ethen/1-Buten-Gemisch, abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest bedeutet und

10

 $R_2$  und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff,  $C_1-C_{10}-Alkyl$ , Phenyl, Naphthyl,  $C_1-C_{10}-Hydroxyalkyl$ , einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

15

$$-R_4-N < \frac{R_5}{R_6}$$
 (II)

20 worin

 $R_4$  für einen  $C_1-C_{10}-Alkylenrest und <math display="inline">R_5$  und  $R_6,$  die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff,  $C_1-C_{10}-Alkyl,$  Phenyl, Naphthyl oder  $C_1-C_{10}-Hydroxyalkyl$  stehen, einen Polyamino-alkylenrest der allgemeinen Formel III

$$\begin{bmatrix} R_4 - NR_5 \end{bmatrix}_{m} R_6$$
 (III)

30

35

25

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste  $R_5$  jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die vorstehenden Bedeutungen besitzen und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt, oder einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sind und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

7

bedeuten, oder worin  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

- 5 Die Erfindung betrifft schließlich noch die Verwendung der Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen Formel I, worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, als Additive in Kraftoder Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere für Verbrennungsmotoren.
- 10
  Die Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich beispielsweise dadurch herstellen, daß man zunächst 1-n-Alkene in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators der allgemeinen Formel V

### 15 $Cp_mMX_nY_r$ V

45

in der Cp eine unsubstituierte Cyclopentadienyl-Einheit und/oder eine Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl-cyclopentadienyl-Einheit, M ein Zirkonium- oder Hafniumatom ist und in der die Liganden X für Hydrid20 und/oder Halogenionen und /oder eine Methylgruppe stehen, und in Gegenwart eines Aluminoxan-Cokatalysators polymerisiert, dabei den Katalysator bezüglich des Aluminoxan-Cokatalysators in einem Mengenverhältnis einsetzt, das einem M/Al-Atomverhältnis von 1:250 bis 1:1000 entspricht, und Temperaturen von 50 bis 110°C und einen Druck von 30 bis 100 bar anwendet.

Bei den Katalysatoren V handelt es sich um sogenannte Zirkonocene und Hafnocene, mithin um Komplexe des vierwertigen Zirkoniums und Hafniums, bei denen das Metallatom M sandwichartig zwischen zwei 30 unsubstituierten und/oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Monoalkyl-substituierte Cyclopentadienyl-Gruppen Cp gebunden ist, wobei die restlichen Valenzen des Zentralatoms M durch Hydrid- und/oder Halogenionen und/oder durch Methylgruppen abgesättigt sind. Besonders bevorzugt werden solche Zirkonocen- und Hafnocenkatalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet, deren Cyclopentydienyl-Gruppen unsubstituiert sind. Als Halogenionen können sowohl Fluor-, Chlor-, Brom- und/oder Jodanionen an das Metallatom gebunden sein.

40 Beispiele für geeignete Katalysatoren sind:

Zweckmäßigerweise wird bei der Oligomerisierung nur ein Katalysator eingesetzt, es ist aber auch möglich, Mischungen verschiedener Katalysatoren zu verwenden. Bevorzugte Liganden X sind Chlorid, Hydrid und die Methylgruppe, als Zentralatom M wird für 5 die Katalysatoren V Zirkonium besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt wird Zirkonocenchlorid der Formel Cp2ZrCl2 als Katalysator benutzt, dessen Cyclopentadienylgruppen unsubstituiert sind.

Die Katalysatoren können auf einfache Weise nach bekannten Ver10 fahren, z.B. nach Brauer (Hrsg.): Handbuch der Präparativen,
Anorganischen Chemie, Band 2, 3.Auflage, Seite 1395 bis 1397,
Enke, Stuttgart 1978 synthetisiert werden.

Als Cokatalysatoren werden aluminiumorganische Verbindungen, 15 vorzugsweise Aluminoxane verwendet. Aluminoxane bilden sich bei der partiellen Hydrolyse aluminiumorganischer Verbindungen, beispielsweise solcher der allgemeinen Formeln AlR3, AlR2Y und  $Al_2R_3Y_3$ , in denen die Reste R z.B. für  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppen, vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkylgruppen, für  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl-20 gruppen,  $C_7$ - bis  $C_{12}$ -Aralkyl- oder Alkarylgruppen und/oder eine Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen können und in denen Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, oder eine  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, sein kann. Die partielle Hydrolyse 25 derartiger aluminiumorganischer Verbindungen kann nach verschiedenerlei Verfahren, z.B. nach dem Verfahren der DE-A 3 240 383 oder nach dem in EP-A 268 214 angegebenen, erfolgen. Die dabei entstehenden, sauerstoffhaltigen Aluminoxane sind im allgemeinen keine einheitlichen Verbindungen, sondern Oligomerengemische der 30 allgemeinen Formel VI

in der in der Regel n eine Zahl von 6 bis 20 ist und R die oben genannte Bedeutung hat. Werden aluminiumorganische Verbindungen 40 mit verschiedenen Resten R oder Gemische aluminiumorganischer Verbindungen mit unterschiedlichen Resten R hydrolysiert, so entstehen Aluminoxane mit verschiedenerlei Resten R, die ebenfalls als Cokatalysator eingesetzt werden können. Zweckmäßigerweise werden allerdings Aluminoxane als Cokatalysatoren benutzt. Als bevorzugtes Aluminoxan dient Methylaluminoxan. Da die als Cokatalysatoren verwendeten Aluminoxane, bedingt durch ihre Herstellungsweise, keine einheitlichen Verbindungen sind, wird im fol-

genden die Molarität von Aluminoxanlösungen auf deren Aluminiumgehalt bezogen.

Zur Polymerisierung wird der Katalysator bezüglich des Cokataly-5 sators in einer Menge eingesetzt, die einem M/Al-Atomverhältnis von im allgemeinen 1:250 bis 1:1000, vorzugsweise von 1:300 bis 1:600 und besonders von 1:400 bis 1:500 entspricht.

Die Polymerisierung des 1-n-Alkens wird vorteilhaft in flüssiger

10 Phase und in einem Lösungsmittel, zweckmäßigerweise unter Verwendung geringer Mengen eines Lösungsmittels, vorzugsweise eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffes, wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Naphthalin, Tetralin, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, Decalin, Petrolether oder Ligroin vorgenommen. Als besonders bevorzugte Lösungsmittel werden Toluol und Xylol verwendet. In diesem Verfahren werden Lösungsmittel/1-n-Alken-Volumenverhältnisse von im allgemeinen 1:20 bis 1:500, vorzugsweise von 1:30 bis 1:200 und besonders bevorzugt von 1:40 bis 1:100 eingestellt, wobei sich das Volumen des 1-n-Alkens auf dessen Volumen beim jeweils angewandten Druck bezieht. Unter den angewandten Bedingungen ist das 1-n-Alken flüssig.

Die Polymerisierung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 25 bis 110°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 90°C und bei einem Druck von 30 bis 100, vorzugsweise von 30 bis 50 bar ausgeführt. Das Metallocen/1-n-Alken-Verhältnis ist in der Regel nicht kritisch für das Verfahren, zweckmäßigerweise werden allerdings Metallocen/1-n-Alken-Molverhältnisse von 1:50 bis 1:250000, vorzugsweise von 1:70 bis 1:200000 und insbesondere von 1:90 bis 1:190000 angewandt.

Das Polymerisations-Verfahren kann sowohl chargenweise, z.B. in Rührautoklaven, oder kontinuierlich, beispielsweise in Rohrreak35 toren, durchgeführt werden. Nach der Abtrennung des Katalysators durch Destillation der Produkte oder durch dessen Hydrolyse und anschließende Filtration der ausgefallenen Feststoffe wird das Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise destillativ, gewünschtenfalls bei vermindertem Druck, aufgearbeitet.

40

Das bei diesem Verfahren bevorzugt als Rohstoff verwendete Propen kann aus vielerlei Quellen stammen, z.B. von Crack-Gasen, beispielsweise aus Steamcrackern. Ebenso kann Propen verwendet werden, wie es z.B. bei der Propandehydrierung gebildet wird. Der 45 Einsatz von Propen kann in gereinigter Form erfolgen, es kann

45 Einsatz von Propen kann in gereinigter Form erfolgen, es kann allerdings auch in Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen, die

sich unter den Bedingungen der Umsetzung inert verhalten, eingesetzt werden.

Das Polymerisations-Verfahren ermöglicht die selektive Herstel-5 lung von Poly-1-n-alkenen mit endständigen Doppelbindungen, insbesondere die selektive Herstellung von Propenpolymeren mit hohen Produktivitäten.

Die Poly-1-n-alkene, insbesondere die Copolymere aus Ethen und 10 1-n-Alkenen, lassen sich auch nach anderen bekannten Verfahren herstellen, wie sie z.B. in der EP 0441 548 Al beschrieben sind. Auch hier wird ein Metallocen-Katalysator in Kombination mit einem Aluminoxan eingesetzt. Als Metallocene werden hierbei ebenfalls Cyclopentadienyl- Übergangsmetall-Verbindungen der Formel V verwendet, wobei als Übergangsmetalle Ti, Zr und Hf bevorzugt sind.

Die so hergestellten Poly-1-n-alkene werden anschließend, gegebenenfalls nach vorheriger Destillation, in an sich bekannter Weise.

- 20 hydroformyliert. Dabei werden die Poly-1-n-alkene mit einem Rhodium- oder Kobaltkatalysator in Gegenwart von CO und  $H_2$  bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C und  $CO/H_2$ -Drucken von bis zu 600 bar hydroformyliert.
- 25 Anschließend wird das Reaktionsprodukt (Oxoprodukt) hydrierend aminiert. Die Aminierungsreaktion wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 80-200°C und Drucken bis 600 bar, vorzugsweise 80-300 bar, durchgeführt.
- 30 Bei der Oxierungs- und Aminierungsreaktion wird zweckmäßigerweise ein geeignetes, inertes Lösungsmittel verwendet, um die Viskosität des Reaktionsgemisches herabzusetzen. Als Lösungsmittel sind vor allem schwefelarme aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe geeignet. Besonders bevorzugt sind ali-
- 35 phatische Lösungsmittel, die frei von Schwefelverbindungen sind und weniger als 1% Aromaten enthalten. Sie haben den Vorteil, daß bei hohen Aminierungstemperaturen keine Hydrierwärme frei und kein Wasserstoff verbraucht wird. Bei der Aminierungs- und Hydroformylierungsreaktion liegt der Lösungsmittelgehalt je nach Vis-
- 40 kosität des Polymeren und des Lösungsmittels zwischen 0 und 70 Gew.-%. Höhere Verdünnungen sind ebenso unwirtschaftlich wie ein Lösungsmittelaustausch zwischen Oxierung und Aminierung.

Das bei der Hydroformylierung entstehende Oxoprodukt liegt nor-45 malerweise als Aldehyd/Alkoholgemisch vor. Es kann als Gemisch weiterverarbeitet oder aus Gründen der Lagerstabilität vorher

11

vollständig hydriert werden. Vollständig hydrierte Produkte sind weniger reaktiv.

Die in den erfindungsgemäßen Kraft- oder Schmierstoffen einge-5 setzten Poly-1-n-alkenamine enthalten aufgrund ihrer Herstellung kein Halogen und weisen zudem keine ungesättigten Anteile auf, was sie für die Verwendung in Kraft- oder Schmierstoffen besonders geeignet macht.

10 Die erfindungsgemäßen Poly-1-n-alkenamine weisen aufgrund ihrer Struktur sowohl dispergierende als auch Detergenz-Wirkung auf. Das heißt, sie führen als Detergentien zur Reinhaltung von Ventilen und Vergasern bzw. Einspritzsystemen. Als Dispersant tragen sie, über den Brennraum in den Schmiermittelkreislauf des Motors 15 gelangt, zu einer Verbesserung der Schlammdispergierung in Motoröl bei.

Sollen in erster Linie die dispergierenden Eigenschaften der Poly-1-n-alkenamine genutzt werden, so kann man sie auch mit her20 kömmlichen Detergentien als zusätzlichen Additiven kombinieren.

Als Detergens-Komponente in der Mischung mit den erfindungsgemäßen Stoffen als Dispergatoren kann prinzipiell jedes bekannte der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. bei

- 25 J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 221 f. oder bei K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons 1989, S. 23 ff., beschrieben sind.
- 30 Vorzugsweise verwendet man N-haltige Detergentien, z.B. Verbindungen, die eine Amin- oder Amid-Gruppe enthalten. Insbesondere geeignet sind Polyisobutylamine gemäß EP 0 244 616, Ethylendiamintetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP 0 188 786 oder Polyetheramine gemäß EP 0 244 725, wobei auf die Definitionen in diesen Literaturstellen Bezug genommen wird. Die dort beschriebenen Produkte verfügen herstellungsbedingt ebenfalls über den Vor-

teil, chlor- bzw. cloridfrei zu sein.

Soll in erster Linie die Detergens-Wirkung der erfindungsgemäßen 40 Verbindungen genutzt werden, so können diese Stoffe auch mit Trägerölen kombiniert werden. Derartige Trägeröle sind bekannt, insbesondere eignen sich Trägeröle auf Polyglykolbasis, z.B. entsprechende Ether und/oder Ester, wie sie in der US 5 004 478 oder der DE 38 38 918 Al beschrieben sind. Auch Polyoxyalkylenmonoole 45 mit Kohlenwasserstoffendgruppen (US 4 877 416) oder Trägeröle,

wie sie in der DE 41 42 241 Al offenbart sind, können eingesetzt werden.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbeson5 dere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B.
Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert.-Butanol sowie Ether, z.B.
Methyl-tert.-butylether enthalten. Neben den erfindungsgemäßen zu
verwendenden Poly-1-n-alkenaminen enthalten die Kraftstoffe in
10 der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder weitere Detergentien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze org. Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur 15 Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen Poly-1-n-alkenamine bezüglich 20 ihrer Eignung als Ventilreiniger erfolgt mittels Motorentests mit einem 1,2 l Opel-Kadett-Motor.

Beispiele

### 25 1. Herstellung von Poly-1-n-alkenen

1.1 In einem 2 1-Rührautoklaven wurden 30 ml 1,5 molare Methylaluminoxanlösung in Toluol vorgelegt, 900 ml (13,3 Mol) flüssiges Propen aufkondensiert und auf 60°C erwärmt. Dabei 30 stellte sich ein Druck von 20 bar ein. Anschließend wurden 40.5 mg (0,17 mmol) Zirkonocen (Dicyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid), gelöst in 7 ml einer 1,5 molaren Methylaluminoxanlösung in Toluol, zugegeben und während einer Zeitdauer von 60 Minuten oligomerisiert. Das Aluminium/Zirkonium-Atom-35 verhältnis betrug 250:1. Es wurde eine Ausbeute von 590 ml Propenoligomere erhalten. Die Produktivität des Katalysators unter den angewandten Reaktionsbedingungen, ausgedrückt als ml Produkt/g Katalysator x h, betrug 11900. Die gaschromatografische Analyse des Produkts ergab die folgende Zusammen-40 setzung:

Oligomere  $C_6$ : 16,3 %  $C_9$ : 24,1 %  $C_{12}$ : 16,5 %

45 C<sub>15</sub>: 5,9 %

 $C_{18}$ : 2,3 %  $\geq C_{21}$ : 34,9 %

Die infrarot- und NMR-spektroskopische Analyse der erhaltenen Produkte belegt, daß ausschließlich Kohlenwasserstoffe mit endständigen Doppelbindungen, die überwiegend in Vinylidengruppen lokalisiert sind, gebildet wurden.

Entsprechend Beispiel 1 wurden die Beispiele 2 bis 4 durchgeführt, wobei die in der Tabelle angegebenen unterschiedlichen
Aluminium/Zirkonium-Atomverhältnisse angewandt wurden.

15

Bei- spiel	Zirkonocen [mmol]	Methylalumin- oxan [mmol]	Al/Zr-Atom- verhältnis	Produktivität [ml Produkt/ g Kat x h]
1.2	0,17	90 .	530	14600
1.3	0,07	30	430	18600
1.4	0,07	60,5	860	20100

20

Beispiel 1.5

In einem 1 1-Rührautoklaven wurden 30 ml einer 1,5 molaren Methylalumoxanlösung in Toluol vorgelegt, 500 ml (6,3 mol)

25 flüssiges 1-n-Buten aufkondensiert und auf 80°C erwärmt. Dabei stellte sich ein Druck von 13 bar ein. Anschießend wurden 0,1 mol Ethylen zudosiert. Nach Zugabe von 28 mg (0,096 mmol) Zirkonocen wurde 30 Minuten oligomerisiert.

30 Es wurden 551 ml Buten-Ethylen-Oligomerisat isoliert.

### 2. Hydroformylierung

2.1 Das gemäß Beispiel 1.1 hergestellte Propen-Oligomerisat wurde destilliert und die Fraktion  $\geq$  C<sub>21</sub> wurde ohne Lösungsmittel bei zwei verschiedenen Temperaturen (120 und 160°C) bei 280 bar oxiert.

Ausgangsprodukt

40

Iod-Zahl: 49 g Iod/100 g

PCT/EP94/01113

14

A) Hochdruck-Oxierung bei 120°C

Eine Lösung von 4,5 g 85 %igem Cobaltcarbonyl in 700 g
Polypropen [0.18 % Cobalt] wurde in einem 2,5 l Hub
rührautoklaven 5 Stunden bei 120 °C/280 bar CO/H<sub>2</sub> zur
Reaktion gebracht. Zur Abtrennung des Cobaltkatalysators wurde das Reaktionsgemisch nach Entspannen mit dem
gleichen Volumen einer 10 %igen Essigsäurelösung bei 90
bis 95°C unter Durchleiten von Luft eine Stunde gerührt
und die cobalthaltige wäßrige Phase abgetrennt.

Das Oxo-Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

Iod-Zahl: 8,6 g Iod/100 g
CO-Zahl: 67 mg KOH/g
OH-Zahl: 1 mg KOH/g

Umsatz : 80 %

Ausbeute: 85,5 % (säulenchromatographisch bestimmt)

20

30

15

B) Hochdruck-Oxierung bei 160°C

Versuchsausführung wie A

25 Kennzahlen von Oxo-Prod.:

Iod-Zahl 0,1

CO-Zahl 2,5 sauer heiß
CO-Zahl 2,5 kalt alkalisch

OH-Zahl 40

Umsatz 99,8 %

35 2.2 Das gemäß Beispiel 1.5 hergestellte Buten-Ethylen-Oligomerisat wurde diskontinuierlich mit Cobalt unter folgenden Bedingungen hydroformyliert:

Das Ausgangsprodukt [Iod-Zahl 53] wurde als 30 %ige Lösung in Toluol eingesetzt.

App.: 2,5 l Hubrührautoklav

Temp.: 160°C

Druck: 260-280 bar CO/H<sub>2</sub> 1:1

45 Cobalt: 0,18 % im Feed

Cobalt als: Carbonyl Zeit: 5 Stunden

Zur Abtrennung des Cobaltkatalysators wurde das Reaktionsgemisch nach Entspannen mit dem gleichen Volumen einer 10 %igen Essigsäurelösung bei 90 bis 95°C unter Durchleiten von Luft eine Stunde gerührt und die cobalthaltige Phase abgetrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

10

5

% a) Ausbeute	% Umsatz	Iod-Zahl	CO-Zahl	OH-Zahl	Säure- Zahl
96	98,7	0,7	15	55	1,2

a) säulenchromatographisch bestimmt

### 3. Aminierung

15

20

25

3.1 400 g des Hydroformylierungsproduktes nach Beispiel 2.1A wurden im Rührautoklaven mit 760 ml NH<sub>3</sub> (flüssig) und 75 g Raney-Nickel versetzt und bei 280 bar H<sub>2</sub>-Druck 4 h auf 180°C erhitzt. Nach Filtration wies das Produkt folgende Kennzahlen auf:

Aminzahl: 60,5 sek. und tert. Aminzahl: 1,6 OH-Zahl: 7,7

,

3.2 300 g des Hydroformylierungsproduktes nach Beispiel 2.1A wurden im Rührautoklaven mit 40 g Diethylentriamin, 150 g Cyclohexan und 50 g Raney-Nickel bei 280 bar H<sub>2</sub>-Druck 4 h auf 180°C erhitzt. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels wies der Rückstand folgende Kennzahlen auf:

Aminzahl: 115,0 sek. und tert. Aminzahl: 44,6 OH-Zahl: 6,1

35

30

4. Motorversuche

Die Motorversuche wurden in einem Opel-Kadett 1,2 l Motor durchgeführt. Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei.

40

Additiv	Dosierung	Einlaßventilablagerung in mg				
		Ventile	1	2	3	4
Polypropylen- amin nach Bei- spiel 3.1	mqq 008		0	0	0	0
Grundwert ohne	Additiv		830	384	338	750

16

Es zeigt sich somit, daß die erfindungsgemäßen Polyalkenamine eine ausgezeichnete Wirkung als Detergens aufweisen.

5. Tüpfeltest

5

10

Es wurde eine 3 gew.-%ige Mischung des Polypropylenamines nach Beispiel 3.1 mit einer Rußdispersion in einem Mineralöl durch Erhitzen auf 50°C für 1 h hergestellt. Die so erhaltene Dispersion wurde auf einem Filterpapier wie ein Chromatogramm entwickelt. Verglichen wird die Fläche von reinem Öl und verteiltem Ruß (Testbeschreibung: "Les Huiles pour Moteurs et le Fraissage des Moteurs", A. Schilling, Vol. 1, S. 89f, 1962)

Additivgehalt der Rußdispersion Flächenanteile Ruß

15	[Gew%]	(%)
	0	22
	3	45

Der Versuch zeigt deutlich die dispergierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Poly-1-n-alkenamine.

25

30

35

40

#### Patentansprüche

Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I enthält

$$R_1-CH_2-N$$
 $R_3$ 

worin

15

- R<sub>1</sub> einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-nalkenrest bedeutet und
- 20 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.
- 2. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, 30 enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, worin  $R_1$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und jeweils

35

Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl,

einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

40

$$-R_4-N < R_5 R_6$$
 (II)

1 8

worin R4 für einen Alkylenrest steht und

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub>, die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Hydroxyalkyl,

5

einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste  $R_5$  jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, und m für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht,

oder einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

20

15

$$\begin{bmatrix} R_4 - O \end{bmatrix}_n - X \tag{IV}$$

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sein können und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für  $C_1-C_6-Alkyl$  oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

30 bedeuten,

oder worin  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest, Pyridylrest, Piperidylrest, Pyrrolylrest, Pyrimidinylrest, Pyrrolinylrest, Pyrrolidinylrest, Pyrazinylrest oder Pyridazinylrest darstellen.

Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen
 Formel I

$$R_1-CH_2-N < R_2 R_3$$
 (I)

45

19

worin

R<sub>1</sub> einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-nalkenrest mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen darstellt, und

 $R_2$  und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Hydroxyalkyl,

10 einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

$$-R_4-N < R_5 R_6$$
 (II)

15

worin

 $R_4$  für einen  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylenrest steht und

20

 $R_{5}$  und  $R_{6},$  die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff,  $C_{1}\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl,$  Phenyl, Naphthyl oder  $C_{1}\text{-}C_{10}\text{-}$  Hydroxyalkyl stehen,

einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

$$\begin{bmatrix} R_4 - NR_5 \end{bmatrix}_{m} R_6 \qquad (III)$$

30

worin

die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste  $R_5$  jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die vorstehenden Bedeutungen besitzen und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt, oder

40 einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

worin die Reste R<sub>4</sub> jeweils gleich oder verschieden sind und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

5

bedeuten, oder worin  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest darstellen.

10 4. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 3, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, worin der Rest R<sub>1</sub> einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen und 0 bis 40 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest darstellt, und

15

 $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Phenyl,

20

$$-CH_2-CH_2-NH_2$$
,  $-CH_2-CH_2-CH_2-N$   $< \frac{CH_3}{CH_3}$ 

25

40

45

$$\begin{bmatrix} CH_2-CH_2-NH_{\frac{1}{2}}-CH_2-CH_2-NH_2, \end{bmatrix}$$

worin p für eine ganze Zahl von 1 bis 7, insbesondere 1 bis 3, steht,

35 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-H,

worin q für eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 steht, bedeuten, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest darstellen.

5. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, worin der Rest  $R_1$  einen von Propen oder einen von einem Ethen/1-n-Buten-Gemisch abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest darstellt.

- Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Poly-1-n-alkenamin erhältlich ist durch
- 5 a) Polymerisation von 1-n-Alkenen in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators der allgemeinen Formel V

 $Cp_mMX_nY_r$  V

in der Cp ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienring, M ein Übergangsmetall der 4 b-Gruppe, X Wasserstoff oder ein  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest und Y ein Halogen bedeuten und worin m=1-3, n=0-3 sowie r=0-3 und m+n+r der Wertigkeit von M entsprechen,

15

- b) anschließende Hydroformylierung des Poly-1-n-alkens und
- c) hydrierende Aminierung des Reaktionsprodukts aus dem Reaktionsschritt b).

20

7. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Poly-1-n-alkenamin in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, insbesondere 100 bis 800 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

25

8. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Poly-1-n-alkenamin in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

30

9. Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen Formel I

$$R_1-CH_2-N < R_2 \\ R_3$$
 (I)

worin R<sub>1</sub> einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest bedeutet und

R2 und R3, die gleich oder verschieden sind,

Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Hydroxy-alkyl,

einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

$$-R_4-N < R_5 R_6$$
 (II)

5

10

WO 94/24231

worin

 $R_4$  für einen  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylenrest und  $R_5$  und  $R_6$ , die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Hydroxyalkyl stehen,

einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

$$\begin{bmatrix}
R_4 - NR_5
\end{bmatrix} R_6 \qquad (III)$$

worin die Reste  $R_4$  jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste  $R_5$  jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die vorstehenden Bedeutungen besitzen und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt, oder

einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

25

$$\begin{bmatrix} R_4 - O \end{bmatrix}_n - X \tag{IV}$$

30

worin die Reste R<sub>4</sub> jeweils gleich oder verschieden sind und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

- bedeuten, oder worin  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.
- 10. Verwendung der Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 9 als Additive in Kraft- oder Schmierstoff-zusammensetzungen, insbesondere für Verbrennungsmotoren.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna. A Application No PCT/EP 94/01113

A. CLASSI IPC 5	FICATION OF SUBJECT MATTER C10L1/22 C10M133/54 C10L10/00	8 C10M133/04 C10	M133/38
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum d IPC 5	ocumentation searched (classification system followed by classificatio C10L C10M C08F	n symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the field	s searched
Electronic d	tata hase consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms use	d)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rela	evant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP,A,O 440 508 (EXXON) 7 August 19 see page 3, line 45 - line 60	991	1-5,7-10 6
Υ	EP,A,O 244 616 (BASF) 11 November cited in the application see the whole document	1987	6
A	US,A,3 565 804 (HONNEN ET AL.) 23 1971 see column 5, line 1 - line 31	February	1-10
A	EP,A,O 268 214 (IDEMITSU KOSAN CO May 1988 cited in the application see the whole document	MP.) 25	5
	the documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are list	ted in annex.
* Special c	ategories of cited documents:  ment defining the general state of the art which is not	Patent family members are used  T' later document published after the or priority date and not in conflicted to understand the principle of th	international filing date t with the application but
"E" earlie	dered to be of particular relevance r document but published on or after the international g date	invention  'X' document of particular relevance; cannot be considered novel or cal involve an inventive step when the	the claimed invention
which citat	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or	'Y' document of particular relevance; cannot be considered to involve a	the claimed invention in inventive step when the in more other such docu-
P docur	r means	ments, such combination being of in the art.  & document member of the same pa	ovious to a person samed
	ne actual completion of the international search	Date of mailing of the internation	al search report
	19 August 1994	3 1. 08. 9	4
Name and	d mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NI 2280 HV Rijswijk Td. (+ 31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Faw (+ 31-70) 340-3016	De La Morineri	e, B

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 94/01113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0440508	07-08-91	US-A- AU-B- AU-A- CN-A- JP-A- US-A- US-A-	5225092 636193 7010791 1053810 4363125 5284595 5294234	06-07-93 22-04-93 15-08-91 14-08-91 16-12-92 08-02-94 15-03-94
EP-A-0244616	11-11-87	DE-A- JP-A- US-A-	3611230 62241992 4832702	08-10-87 22-10-87 23-05-89
US-A-3565804	23-02-71	DE-B- FR-A- GB-A- US-A- US-A- US-A-	1289355 1492000 1094020 3438757 3574576 3844958	12-06-75 15-04-69 13-04-71 29-10-74
EP-A-0268214	25-05-88	DE-A- JP-A- JP-B- US-A-	3772331 1207248 4057651 4814540	26-09-91 21-08-89 14-09-92 21-03-89

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna. Jes Aktenzeichen
PCT/FP 94/01113

		1017	LF 34701113
A. KLASSI IPK 5	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C10L1/22 C10M133/54 C10M133/5 C10L10/00	58 C10M133/04	C10M133/38
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen KI	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 5	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C10L C10M C08F	ole)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierte	n Gehiete fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. ve	rwendete Suchbegriffe)
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Rezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Te	ile Betr. Anspruch Nr.
X Y	EP,A,O 440 508 (EXXON) 7. August siehe Seite 3, Zeile 45 - Zeile 6	1991 0	1-5,7-10 6
Y	EP,A,O 244 616 (BASF) 11. Novembe in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	r 1987	6
A	US,A,3 565 804 (HONNEN ET AL.) 23 1971 siehe Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 3		1-10
A	EP,A,O 268 214 (IDEMITSU KOSAN CO Mai 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument 	MP.) 25.	5
	l tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentian	nilie
Besondere 'A' Veröff aber n 'E' älteres Anme 'L' Veröff schein ander soll oc ausge 'O' Veröff eine E 'P' Veröff dem b	ehmen  Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen  Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen  Entlichtung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedaum veröffentlicht worden ist  entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erten zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt)  fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, den utzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach bezanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	T Spätere Veröffentlichung, die oder dem Prioritätsdatum ve Anmeldung nicht kollidiert, Erfindung zugrundeliegender Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besond kann allein aufgrund dieser crinderischer Tätigkeit berut Veröffentlichung von besond kann nicht als auf erfinderis werden, wenn die Veröffentlichungen dieser K diese Verbindung für einen ist Veröffentlichung, die Mitglie Veröffentlichung, die Mitglie	nach dem internationalen Anmeldedatum röffentlicht worden ist und mit der sondern nur zum Verständnis des der n Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden veröffentlichung nicht als neu oder auf hend betrachtet werden lerer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung cher Tätigkeit beruhend betrachtet ichung mit einer oder mehreren anderen ategorie in Verbindung gebracht wird und Fachmann naheliegend ist ed derselben Patentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche  19. August 1994	Absendedatum des internation	3 1. 08. 94
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NI 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, I-ac (+31-70) 340-3016	Bevollmächugter Bedienstet De La Morine	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentsamilie gehören

Internal ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung
EP-A-0440508	07-08-91	US-A- 5225092 AU-B- 636193 AU-A- 7010791 CN-A- 1053810 JP-A- 4363125 US-A- 5284595 US-A- 5294234	06-07-93 22-04-93 15-08-91 14-08-91 16-12-92 08-02-94 15-03-94
EP-A-0244616	11-11-87	DE-A- 3611230 JP-A- 62241992 US-A- 4832702	08-10-87 22-10-87 23-05-89
US-A-3565804	23-02-71 ->	DE-B- 1289355 FR-A- 1492000 GB-A- 1094020 US-A- 3438757 US-A- 3574576 US-A- 3844958	12-06-75 15-04-69 13-04-71 29-10-74
EP-A-0268214	25-05-88	DE-A- 3772331 JP-A- 1207248 JP-B- 4057651 US-A- 4814540	26-09-91 21-08-89 14-09-92 21-03-89